

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086251

(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/02  
C08K 5/5317  
C08L 51/02

(21)Application number : 03-276678

(71)Applicant : UNI CHARM CORP  
DAI ICHI SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1991

(72)Inventor : SHIMADA TAKAAKI  
KOSEKI TERUO  
MATSUMURA HIROSHI  
YAMAMOTO TAKASHI

## (54) HIGHLY WATER-ABSORBABLE POLYMER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition hardly causing coloring even when stored for a long period under high temperature and humidity and used for paper diaper, sanitary napkin, etc., by blending a highly water-absorbable polymer with an organophosphoric acid compound of a specified amount.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by blending (A) a highly water-absorbable polymer, preferably consisting of a crosslinked product of a polyacrylic acid salt with (B) 0.01-10wt.% (preferably 0.05-5wt.%) organophosphoric acid compound (salt), preferably, consisting of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid, ethylenediamine tetra (methylene phosphonic acid), diethylenetriaminepenta-(methylene phosphonic acid) and/or its alkali metal salt, ammonium salt or amine salt.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3107873

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-86251

(43) 公開日 平成5年(1993)4月6日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C08L 33/02	LJB	7921-4J
C08K 5/5317	KCC	7167-4J
C08L 51/02	LKU	7142-4J

審査請求 未請求 請求項の数2 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-276678

(22) 出願日 平成3年(1991)9月26日

(71) 出願人 000115108

ユニ・チャーム株式会社  
愛媛県川之江市金生町下分182番地

(71) 出願人 000002831

第一製薬株式会社  
東京都中央区日本橋3丁目14番10号

(72) 発明者 島田 孝明

静岡県志太郡岡部町内谷977-8

(72) 発明者 小関 輝男

静岡県掛川市下垂木2148番地5

(72) 発明者 松村 宏

静岡県掛川市南1-13-5

(74) 代理人 弁理士 白浜 吉治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性ポリマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 高吸水性ポリマーが高温多湿下でも経時着色しにくいようにする。

【構成】 高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物またはその塩を0.01~10重量%添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高吸水性ポリマーに対して、有機リン酸化合物またはその塩が0.01~10重量%添加されていることを特徴とする高吸水性ポリマー組成物。

【請求項2】前記有機リン酸化合物が、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）；ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）および/またはそれらの塩である請求項1記載の高吸水性ポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性ポリマー組成物に関する。更に詳しくは、高温多湿下に長期保存しても経時着色し難い高吸水性ポリマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自重の数十倍から数百倍の水を吸収する高吸水性ポリマーは紙オムツ、生理用ナプキンを始めとして、その他多くの分野の製品に幅広く利用されている。

【0003】このような高吸水性ポリマーとしては、例えばデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩架橋体、カルボキシメチル化セルロース等が周知である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これらの高吸水性ポリマーは高温多湿下に長期保存すると褐色ないし黄色に着色するから、これらポリマーを利用した製品は保存の間にその商品価値が著しく低下するという問題があった。

【0005】そこで、本発明は、高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物またはその塩を添加することによって前記問題を解決することを課題にしている。

【0006】尚、ここで言う着色にはポリマーが変色する意味も含まれる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高温多湿下に長期保存しても経時着色し難い高吸水性ポリマーを得るべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0008】かかる本発明は高吸水性ポリマーに対して有機リン酸化合物またはその塩が0.01~10重量%添加されていることを特徴とする。

【0009】ここで、本発明において使用することのできる高吸水性ポリマーとしては、例えばデンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩架橋体、カルボキシメチル化セルロース等を挙げることがで

きる。特に好ましいものは吸収性能の点でポリアクリル塩架橋体である。高吸水性ポリマーの重合方法や共重合成分は、特に限定しない。また、高吸水性ポリマーの使用形態に関しては、粉体、繊維質基体との複合体等があるが、それについても特に限定はしない。

【0010】本発明においては、上記高吸水性ポリマーに対して有機リン酸化合物またはその塩を添加して高吸水性ポリマー組成物としてある。有機リン酸化合物としてはエチリデンホスホン酸；1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸；アミノトリメチレンホスホン酸；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）；ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等を挙げることができるが、特に好ましいものは1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）；ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）である。塩として好ましいものは、Na塩、K塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩を挙げることができる。これらの化合物は、金属封鎖剤の一種として知られているものである。

【0011】金属封鎖剤を含有する高吸水性ポリマーは、特開昭56-89838号、特開昭59-230046号、特開平1-275661号等の公報に記載されており、例えばエチレンジアミン4酢酸（EDTA）、トリポリリン酸ソーダ等を用いることにより、塩やイオン類を含む水の場合でも吸水性能が低下しないことが明らかにされている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、EDTAやトリポリリン酸ソーダは本発明の目的である高温多湿下に長期保存する高吸水性ポリマーの経時着色の防止に大きな効果がなく、本発明に係る上記特定の化合物を用いることにより初めてその目的が達成された。

【0012】本発明において有機リン酸化合物またはその塩は、各々単独で使用してもよいし、これらを併用してもよく、それらの添加量は高吸水性ポリマーに対して0.01~10重量%であり、より好ましくは0.05~5重量%である。0.01重量%未満では経時着色の防止効果が乏しく、10重量%を越えると吸水性能が低下するから、これらの範囲は本発明の意図するところではない。有機リン酸化合物またはその塩の添加方法は特に限定されず、それらの溶液を高吸水性ポリマーの製造工程で加えたり、重合後のポリマーに噴霧、含浸させたりする方法で添加することができる。

【0013】本発明に係る高吸水性ポリマー組成物には、必要に応じて他の添加剤を添加してもよい。中でも他の金属封鎖剤を併用すると、本発明の目的とする高吸水性ポリマーの経時着色の防止効果が一層向上する場合がある。

## 【0014】

【作用】0.01~10重量%の有機リン酸化合物また

はその塩を添加した本発明に係る高吸水性ポリマー組成物は、高温多湿下に保存しても経時着色が無添加のものに比べて著しく少ない。

【0015】この効果の得られる理由は明らかではないが、高吸水性ポリマー組成物中の微量の遷移金属を有機リン酸化合物またはその塩が捕捉することによって、遷移金属が介在してラジカル種が発生し高吸水性ポリマーの分解・ポリマー鎖の切断等の好ましくない反応が引き起こされるのを防止するからであろうと考えられる。

【0016】

【実施例】次に、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】尚、実施例及び比較例における吸水量と経時着色の程度とは、次の手順によって求める。

(吸水量の求め方) 10cm×20cmのナイロンメッシュ製ティーバッグに高吸水性ポリマー組成物約1gを入れ、これを1リットルのビーカーに入れた濃度0.9重量%の生理食塩水中に1時間浸漬し、15分間水切りをした後、次式によってポリマーの自重に対する吸水量を求める。

【0018】吸水量 (g/g) = (浸漬後の全体重量 (g) - 浸漬後のティーバッグ重量 (g)) / (浸漬前的高吸水性ポリマー組成物の重量 (g))

(経時着色の評価方法) 高吸水性ポリマー組成物を厚さ60μmのポリエチレンの袋に入れて密封し、70℃、65%RHの雰囲気中に1週間及び2週間保存し、その後着色度(YI値)を測定する。着色度の測定には、スガ試験機(株)製「SMカラーコンピューター」(型式SM-5-1S-2B)を用いる。

【0019】実施例1

60mol%がカリウム塩となったアクリル酸部分中和物水溶液300g(モノマー濃度30重量%)を攪拌棒、窒素吹き込み管、温度計を備え付けた反応容器に採取し、更にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.15gを加え完全に溶解せしめた。窒素雰囲気下にて10重量%の2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチラミジン)塩酸塩水溶液3gを加え、液温を60℃にして、重合をおだやかに進行させた。重合開始から3時間後に反応容器を開き生成したゲル状含水重合体を取り出し粉碎し高吸水性ポリマーを得た。

【0020】次に0.1重量%の1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸水溶液をこの高吸水性ポリマーに均一に噴霧、含浸させた後、乾燥して高吸水性ポリマーに1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が添加された高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対する1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸の添加量は、0.3重量%(ポリマー1gあたり $1.5 \times 10^{-3}$ mol添加)であった。

【0021】この高吸水性ポリマー組成物について吸水

量および経時着色を評価し、結果を表1に示した。

【0022】実施例2

実施例1と同様にして高吸水性ポリマーを製造した後に、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸水溶液に代えてエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)水溶液を噴霧、含浸させ、乾燥して高吸水性ポリマーを得た。高吸水性ポリマーに対するエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)の添加量は0.63重量%(ポリマー1gあたり $1.5 \times 10^{-3}$ mol添加)であった。その評価結果を表1に示した。

【0023】実施例3

60mol%がカリウム塩となったアクリル酸部分中和物水溶液300g(モノマー濃度30重量%)を攪拌棒、窒素吹き込み管、温度計を備え付けた反応容器に採取し、更にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.15g、5重量%の1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸水溶液1.8gを加え完全に溶解せしめた。窒素雰囲気下にて10重量%の2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチラミジン)塩酸塩水溶液3gを加え、液温を60℃にして、重合をおだやかに進行させた。

【0024】重合開始から3時間後に反応容器を開き、生成したゲル状含水重合体を取り出し、乾燥、粉碎し高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対する1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸の添加量は0.1重量%(ポリマー1gあたり $4.9 \times 10^{-4}$ mol添加)であった。その評価を表1に示した。

【0025】実施例4

60mol%がカリウム塩となったアクリル酸部分中和物水溶液100g(モノマー濃度67%)に、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.1g、30重量%の過酸化水素0.6gを加え完全に溶解せしめた。これを別に用意した3gのポリエステル不織布の全面に含浸させ恒温反応槽内にて40℃に保った。含浸させたモノマー量は、不織布に対して5重量倍であった。

【0026】次に還元剤として0.5重量%のL-アスコルビン酸水溶液をスプレーノズルにより上記不織布全面に噴霧した。アクリル酸部分中和水溶液に対するL-アスコルビン酸の添加量は0.043重量%であった。重合が直ちに起こり、高吸水性ポリマーがポリエステル不織布に強く固着した高吸水性ポリマー複合体を得た。

【0027】更に、1重量%の1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸水溶液をこの高吸水性ポリマー複合体全面に噴霧し、乾燥して高吸水性ポリマーに1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が添加された高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対する1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸の添加量は、0.5重量%(ポリマー1gあたり $2.4 \times 10^{-3}$ mol添加)であった。

【0028】この高吸水性ポリマー組成物について吸水

10

20

30

40

50

量および経時着色を評価し、結果を表1に示した。

#### 【0029】実施例5

実施例4と同様にして高吸水性ポリマー複合体を製造した後、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液に代えてジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7Na塩水溶液を噴霧、含浸させ、乾燥して高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対するジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）7Na塩の添加量は1.8重量%（ポリマー1gあたり $2.4 \times 10^{-5} \text{mol}$ ）であった。その評価結果を表1に示した。

#### 【0030】比較例1

実施例1と同様にして高吸水性ポリマーを製造したが、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液を加えなかった。その評価結果を表1に示した。

#### 【0031】比較例2

実施例1と同様にして高吸水性ポリマーを製造した後、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液に代えてエチレンジアミン4酢酸-4Na塩水溶液を噴霧、含浸させ、乾燥して高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対するエチレンジアミン4酢酸-4Na塩の添加量は0.55重量%（ポリマー1gあたり $1.5 \times 10^{-5} \text{mol}$ 添加）であった。その評価を表1に示した。

#### 【0032】比較例3

実施例3において5重量%の1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液1.8gを加える代わりに5重量%のエチレンジアミン4酢酸-4Na水溶液10.0gを加えた。それ以外は実施例3と同様にして高吸水性ポリマー組成物を製造し、評価した。高吸水性ポリマーに対するエチレンジアミン4酢酸-4Naの添加量は0.55重量%（ポリマー1gあたり $1.5 \times 10^{-5} \text{mol}$ 添加）であった。その結果を表1に示した。

#### 【0033】比較例4

実施例4と同様にして高吸水性ポリマーを製造したが、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液を加えなかった。その評価結果を表1に示した。

#### 【0034】比較例5

実施例4と同様にして高吸水性ポリマー複合体を製造した後、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸水溶液に代えてエチレンジアミン4酢酸-4Na塩水溶液を噴霧、含浸させ、乾燥して高吸水性ポリマー組成物を得た。高吸水性ポリマーに対するエチレンジアミン4酢酸-4Na塩の添加量は0.92重量%（ポリマー1gあたり $2.4 \times 10^{-5} \text{mol}$ 添加）であった。その評価結果を表1に示した。

#### 【0035】

#### 【表1】

	生理塩水 吸収量 (g/g)	着色度 (YI値)		
		試験前	1週間後	2週間後
実施例1	50.5	7.7	12.4	14.6
実施例2	50.2	7.8	12.2	14.5
実施例3	50.9	7.8	13.0	15.4
実施例4	38.6	1.0	6.0	9.0
実施例5	38.8	1.5	6.6	9.5
比較例1	51.6	8.0	37.2	51.9
比較例2	50.3	7.8	35.8	47.3
比較例3	40.3	7.9	35.0	47.0
比較例4	38.1	0.9	22.2	35.6
比較例5	39.0	1.0	18.6	30.8

表1において明らかなように、実施例により得られた高吸水性ポリマー組成物は着色度 (YI値) の変化が比較例よりもはるかに小さく、高温多湿下に保存しても経時

着色が起こりにくい。

#### 【0036】

【発明の効果】高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物ま

たはその塩を添加した高吸水性ポリマー組成物は高温多湿下でも経時着色が起こりにくいから、この組成物であ

れば外観を重視する商品に使用しても保存期間中にその商品価値を損なうことがない。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 隆司

東京都江戸川区北葛西 1 丁目 16 番 13 号 第

一製薬株式会社東京研究開発センター内